УДК 66.011

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАКОКСОВЫВАНИЯ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ДЕГИДРИРОВАНИИ н-ПАРАФИНОВ C_{10}–C_{13} В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.П. Филинцева, Е.М. Юрьев

Томский политехнический университет
E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Предложены пути регулирования коксообразования в процессе дегидрирования н-парафинов C_{10}–C_{13} с применением нестационарной кинетической модели. Показано, что варьируя на модели технологические параметры процесса (температуру, расход сырья, кратность циркуляции водородсодержащего газа), можно обеспечить максимальный выход продукта при минимальном коксообразовании на поверхности Pt-катализатора.

Высшие линейные моноолефины используются в качестве сырья для получения высших спиртов и алкилбензолсульфонатов – полупродуктов производства целого ряда важнейших химических веществ. Особо важными среди них являются поверхностно-активные вещества и синтетические моющие средства, обладающие высокой биологической разлагаемостью. Метод получения высших н-моноолефинов дегидрированием соответствующих парафиновых углеводородов на Pt-катализаторах применяется во многих странах, в том числе с 1996 г. на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (технология Пакол-Дифайн) [1].

Дезактивация катализатора в ходе эксплуатации является причиной снижения его селективности. Увеличение срока службы катализатора на 10 % обеспечивает экономию десятков млн р., а поддержание высокой селективности частично дезактивированных катализаторов – экономию порядка сотен млн р.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование влияния различных факторов на интенсивность коксообразования в процессе дегидрирования н-парафинов (температура входа в реактор дегидрирования, мольное соотношение водород:сырье, расход сырья, тип катализатора) с применением разработанной на кафедре ХТТ ТПУ компьютерной моделирующей системы (КМС) процесса Пакол.

Ранее было показано [2], что в основе КМС лежит нестационарная кинетическая модель процесса дегидрирования н-парафинов, разработанная с учетом дезактивации Pt-катализатора вследствие коксогенных отложений. Отложение продуктов уплотнения, блокирующих активные центры катализатора, является существенной причиной падания его активности.

Изменения активности катализатора от общего содержания кокса на катализаторе описывается уравнением [3]:

$$a_j = Ae^{-\alpha_j C_k}, \quad (1)$$

где a_j – относительная активность катализатора, равная отношению скоростей реакций, протекающих на закоксованном и на свежем катализаторах; A – энтропийный фактор; α_j – коэффициент отравления, зависящий от соотношения кислотного и основного факторов в данном типе реакций; C_k – концентрация кокса на катализаторе. Согласно выбранной схеме превращения веществ в процессе дегидрирования [4] скорость j-ой химической реакции i-го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через a_j:

$$W_j = C_i k_j a_j. \quad (2)$$

Здесь C_i – концентрация углеводорода; k_j – константа скорости j-ой реакции на свежем катализаторе. Процесс коксообразования затухает с течением времени, что объясняется уменьшением числа свободных центров.

Кокс образуется по следующей консекутивной схеме, рис. 1.

Наиболее высокой коксогенностью обладают ароматические углеводороды, образующиеся в ходе процесса дегидрирования н-парафинов из диолефинов. Причем с повышением температуры сте-

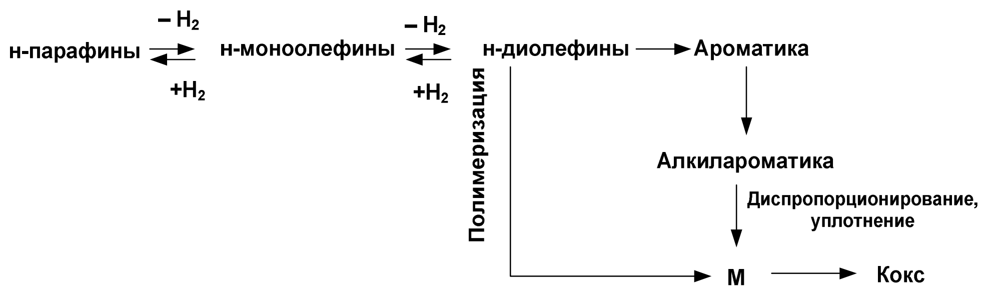


Рис. 1. *Схема образования мономера уплотнения М в процессе получения н-моноолефинов*

пень конденсации и дегидрирования этих соединений повышается с постепенным переходом в смолы, а затем в кокс.

Приведенная схема предусматривает возможность образования целевого продукта н-моноолефинов непосредственно из исходного сырья н-парафинов путем отщепления водорода. Мономер уплотнения согласно схеме может образовываться из диолефинов и ароматики. Многообразие связей целевых реакций и реакций образования мономера можно разделить на следующие группы [5]: реакции, связанные с образованием мономера уплотнения конкурентно или неконкурентно, сопряженные, когда целевой продукт и мономер уплотнения образуются в одной реакции; независимые, когда целевые реакции стехиометрически не связаны с реакциями уплотнения.

В данном случае при получении н-моноолефинов мы имеем дело с реакциями с конкурентной связью, когда целевой продукт н-моноолефин и мономер уплотнения (ароматические углеводороды) образуются из одних и тех же исходных веществ – н-парафинов путем дегидрирования и дегидроциклизации через образование промежуточного продуктов (диолефинов).

В связи с этим существуют следующие пути снижения коксообразования при дегидрировании н-парафинов.

Избирательное промотирование каталитических центров целевой реакции или отравление центров реакции уплотнения является одним из возможных вариантов снижения коксонакопления в ходе процесса. В ряде работ [6-8] показано, что небольшие количества добавок некоторых металлов к алюмоплатиновым катализаторам могут существенно изменить удельную активность платины. В качестве таких добавок могут быть металлы Na, K, Cd, B, Sc, In, La, Ta, Ti, Rb, Re, Pd.

Изменение технологических параметров влияет на отравление активных центров катализатора коксом. Изменение температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа могут привести как к равномерной дезактивации, так и к «перераспределению» кокса между активными центрами.

Проведение в промышленных условиях опытных исследований по снижению кокоснакопления в процессе дегидрирования требует длительного времени и экономических затрат.

В свою очередь, варьируя на модели [4] технологические параметры процесса, можно достичь оптимального режима при требуемом качестве производимой продукции и продлить срок службы Pt-катализатора (рис. 2, 3).

При переменной нагрузке по сырью, что характерно для действующей промышленной установки, можно рассчитать на модели температурный профиль процесса с количественной оценкой содержания кокса на катализаторе, а также спрогнозировать длительность его службы (рис. 4).

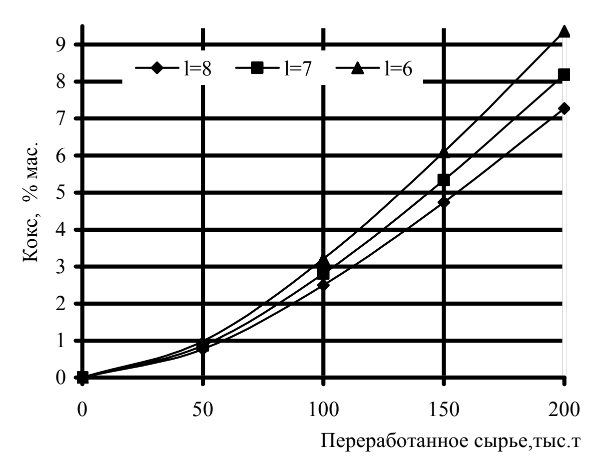


Рис. 2. *Зависимость образования кокса на катализаторе от объема переработанного сырья и мольного соотношения l – «водород:сырье»*

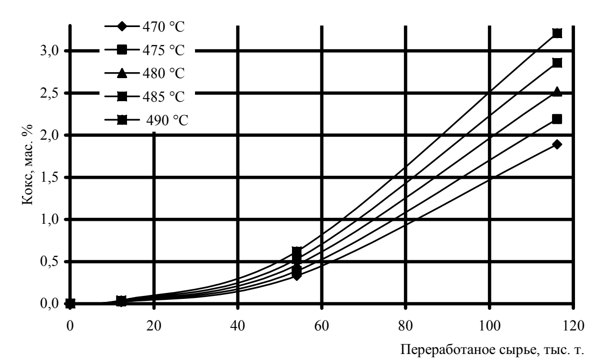


Рис. 3. *Образование кокса на катализаторе в зависимости от объема переработанного сырья при различной температуре*

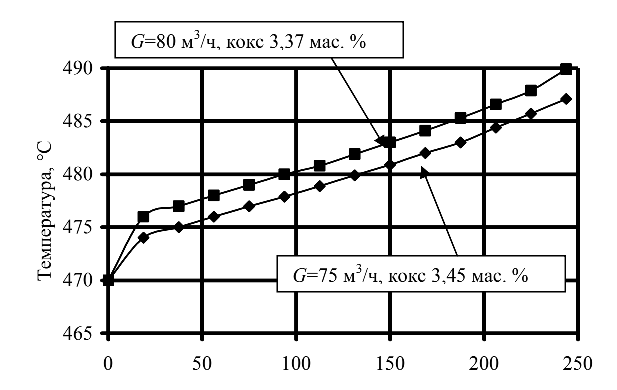


Рис. 4. *Зависимость температуры входа в реактор дегидрирования от расхода сырья, G, прогнозный расчет на модели [4]*

С использованием разработанной КМС возможно также проводить анализ работы различных марок катализаторов дегидрирования. Для этого необходимо иметь данные о работе этих катализаторов за некоторый период времени для того, чтобы определить кинетические константы основных реакций, протекающих в ходе рассматриваемого процесса. Так, в январе 2005 г. в реактор R-301/B установки по производству н-моноолефинов ООО «КИНЕФ» вместо катализатора дегидрирования

(КД) КД-1 был загружен новый катализатор КД-2. Результаты сравнительных расчетов на модели работы Pt-катализаторов при заданной концентрации моноолефинов 7,11 мас. % и экспериментальных данных с промышленной установки приведены на рис. 5.

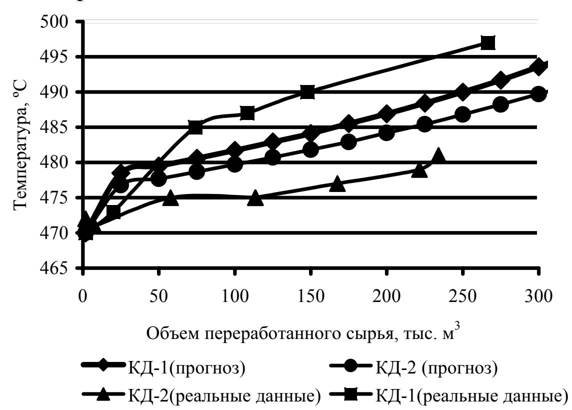


Рис. 5. *Изменение температурного режима в зависимости от объема переработанного сырья для различных типов катализаторов дегидрирования*

Вследствие меньшей жесткости ведения процесса при заданной концентрации целевого продукта, на поверхности катализатора отлагается меньшее количество кокса, что подтверждают проведенные на модели расчеты. Так, в период работы катализатора КД-1 с 23.07.2005 по 26.10.2005 содержание кокса на катализаторе составило 6,83 мас. % (при расчете на модели 7,27 мас. %). В период работы катализатора КД-2 с 27.01.2005 по 05.06.2005 коксонакопление составило 2,9 мас. % (при расчете на модели 2,5 мас. %).

Реальный темп подъема температур несколько отличается от рассчитанного на модели ввиду того, что прогнозный расчет ведется при заданной селективности по целевому продукту. В реальных же условиях ведения процесса выход и концентрация моноолефинов постоянно меняется. Причем полученные с промышленной установки результаты лабораторных анализов показали, что в период работы катализатора КД-2 концентрация н-моноолефинов в продуктах реакции была на 7...10 % выше, чем при работе КД-2, т. е. КД-2 обладает несколько более высокой селективностью по сравнению с КД-1, т. к. при более мягком температурном режиме наблюдается более высокий выход и концентрация целевого продукта.

Разработанная авторами КМС позволяет технологам постоянно контролировать невысокий темп роста температуры в реакторе дегидрирования при требуемой выработке целевого продукта. При этом существует возможность продления срока службы эксплуатируемого катализатора.

Таким образом, используя возможности компьютерного моделирующего комплекса, созданного на основе нестационарной кинетической модели, учитывающей физико-химические закономерности протекания каталитического процесса, было проведено прогнозное исследование влияния различных факторов на интенсивность коксообразования на поверхности Pt-контакта.

Показано, что, варьируя на модели технологические параметры процесса с целью достижения оптимального режима, можно обеспечить максимальный выход продукта при минимальном коксообразовании на поверхности Pt-катализатора и продлить срок его службы. Разработанная моделирующая система позволяет прогнозировать ресурс катализаторов дегидрирования (длительность их рабочего цикла при заданной концентрации целевого продукта) в зависимости от условий эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
2. Михайлова Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Мельник Д.И. Построение нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования н-парафинов с учетом коксообразования на поверхности катализатора // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 116–118.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании: Нефтехимические процессы на Pt-катализаторах. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
4. Ивашкина Е.Н., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов C_{10}–C_{13} на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 81–86.
5. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 334 с.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение. – М.: Наука, 2001. – 334 с.
7. Островский Н.М., Белый А.С. Опыт моделирования процесса риформинга бензинов. Термостатика, кинетика, дезактивация, конструирование катализаторов // Химическая промышленность. – 1999. – № 8. – С. 522–529.
8. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. – М.: Химия, 1989. – 280 с.